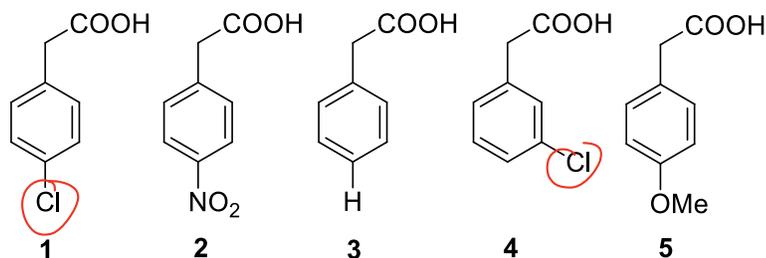


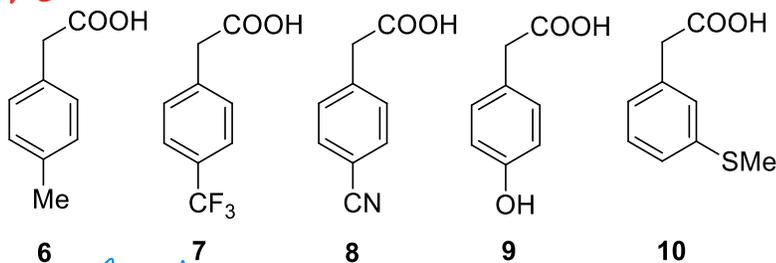
## Lösung zur Übung Nr. 5

### 5.1. Die Hammett-Beziehung

In der untenstehenden Tabelle sind die  $pK_A$ -Werte einiger Phenyllessigsäuren aufgelistet:



Achte auf die Stellung des Substituenten,  $\sigma_m \neq \sigma_p$



Verbindung	$pK_A$
1	4.19
2	3.93
3	4.30
4	4.12
5	4.43
6	4.38
7	4.05
8	3.99

a) Zeichnen Sie eine Hammett-Gerade, indem Sie für 1–8  $\log(K_A(X) / K_A(H))$  gegen die Substitutionskonstante  $\sigma$  (siehe Tabelle 4.1 im Anhang (Kapitel 9) im Skript) auftragen.

Durch Umformen der Hammett-Gleichung erhält man:

per Definition:  $pK_A(H) = -\log(K_A(H))$

$$\log\left(\frac{K_A(X)}{K_A(H)}\right) = \log(K_A(X)) - \log(K_A(H)) = pK_A(H) - pK_A(X).$$

Wie ersichtlich lässt sich  $\log(K_A(X) / K_A(H))$  aus den  $pK_A$ -Werten berechnen und somit findet man folgende Werte:

Verbindung	$\log(K_A(X) / K_A(H))$	$\sigma$ -Wert <i>-aus dem Skript</i>
1	0.11	0.23
2	0.37	0.78
3	0.00	0.00
4	0.18	0.38
5	-0.13	-0.27
6	-0.08	-0.17
7	0.25	0.54
8	0.31	0.66

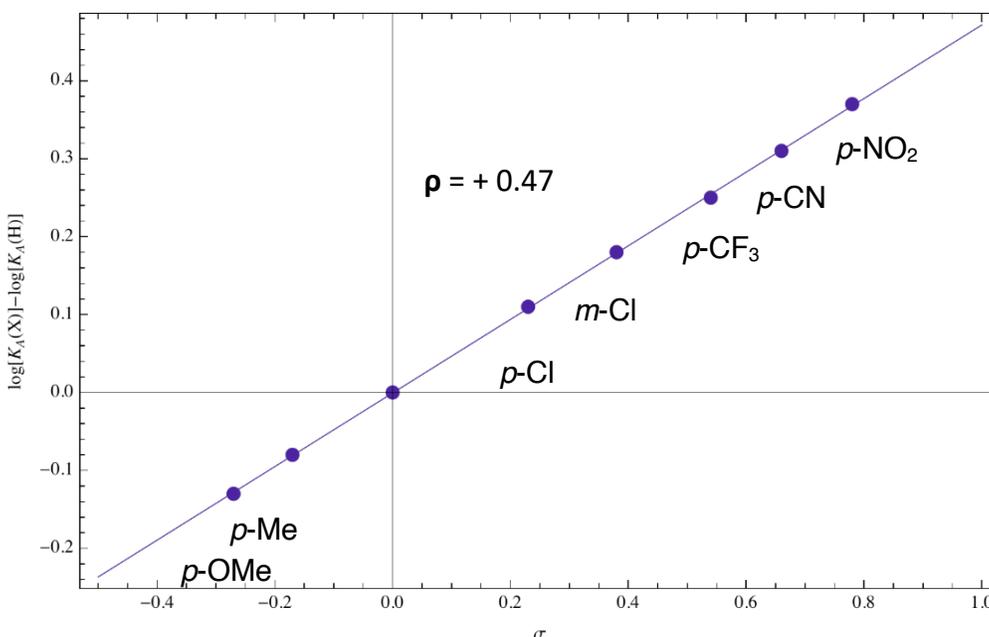


Abb. 1 zeigt die Hammett-Gerade, die sich aus der Auftragung von  $\log(K_A(X) / K_A(H))$  gegen  $\sigma$  ergibt.

b) Bestimmen Sie die Reaktionskonstante  $\rho$  und interpretieren Sie ihr Vorzeichen und ihren Betrag.

Die Auftragung von  $\log(K_A(X) / K_A(H))$  gegen  $\sigma$  ergibt eine Gerade mit der Steigung  $\rho = +0.47$ . Das positive Vorzeichen von  $\rho$  bedeutet, dass die Säurestärke von substituierten Phenyllessigsäuren durch Akzeptor-Substituenten erhöht und durch Donor-Substituenten erniedrigt wird (vgl. Beispiel mit substituierten Benzoesäuren). Die Deprotonierung von substituierten Phenyllessigsäuren in Wasser wird durch Akzeptor-Substituenten beschleunigt. Der Betrag von  $\rho$  bedeutet, dass die Substituenteneffekte sich bei den Phenyllessigsäuren weniger stark auswirken als bei den Benzoesäuren ( $\rho = 1$ ). Dies lässt sich dadurch erklären, dass bei den Phenyllessigsäuren die Substituenten weiter von der Carboxylgruppe entfernt sind.

c) Berechnen Sie die  $pK_A$ -Werte für **9** und **10**.

Die Hammett-Gleichung lässt sich schreiben als:

$$\log\left(\frac{K_A(X)}{K_A(H)}\right) = \log(K_A(X)) - \log(K_A(H)) = pK_A(H) - pK_A(X) = \rho \cdot \sigma$$

wobei  $\rho = +0.47$  und  $pK_A(H) = 4.30$ .

Somit ergeben sich für die  $pK_A$ -Werte von **9** bzw. **10**:

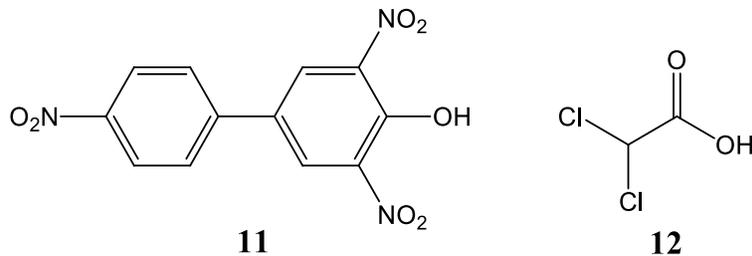
$$pK_A(9) = pK_A(H) - \rho \cdot \sigma = 4.30 - 0.47 \cdot (-0.37) = 4.47$$

bzw.

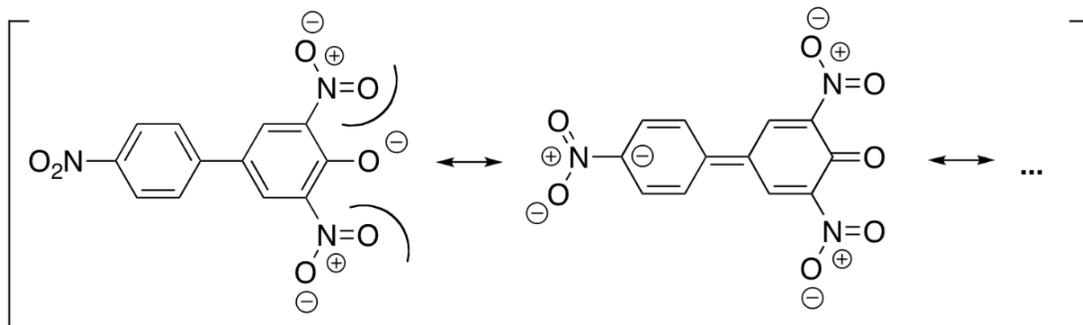
$$pK_A(10) = pK_A(H) - \rho \cdot \sigma = 4.30 - 0.47 \cdot 0.15 = 4.23$$

## 5.2. Solvatationseffekte

Die Säuren **11** und **12** sind in Wasser ungefähr gleich stark. Weshalb? Was erwarten Sie für die relativen Stärken der beiden Säuren in DMSO? Begründen Sie Ihre Antwort!



Dichloressigsäure **12** wird im deprotonierten Zustand relativ gut solvatisiert. Ein wesentlicher Anteil der Säurestärke von **12** ist deshalb durch den Gewinn der Solvatationsenergie bei der Deprotonierung bedingt. Diese Zunahme der Solvatationsenergie ist bei der Deprotonierung des Phenols **11** kleiner, da das Anion von **11** aufgrund der Abschirmung des Oxyanions durch die Nitrogruppen nur schlecht solvatisiert wird. Die Säurestärke von **11** beruht vor allem auf der Resonanzstabilisierung der konjugierten Base.

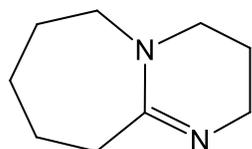


In DMSO werden Anionen generell schlecht solvatisiert. Das heisst, dass die determinanten Faktoren, die die Stabilität der konjugierten Base bestimmen, sind die intrinsischen stabilisierenden Effekte. Bei intrinsischen Effekten meint man diejenigen, die in umgebungsfreien Bedingungen anwesend sind.

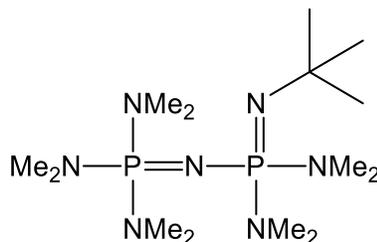
Gegenüber Wasser als Lösungsmittel verliert das Anion der Carbonsäure **12** an Solvatationsenergie. Das Phenolat anion ist weiterhin resonanzstabilisiert. Somit ist **11** in DMSO die stärkere Säure.

### 5.3. Basenstärke

a) Wo werden die beiden untenstehenden Verbindungen **13** (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, kurz: DBU) und **14** (ein Phosphazen, t-Bu-P4) protoniert? Begründen Sie Ihre Antwort.

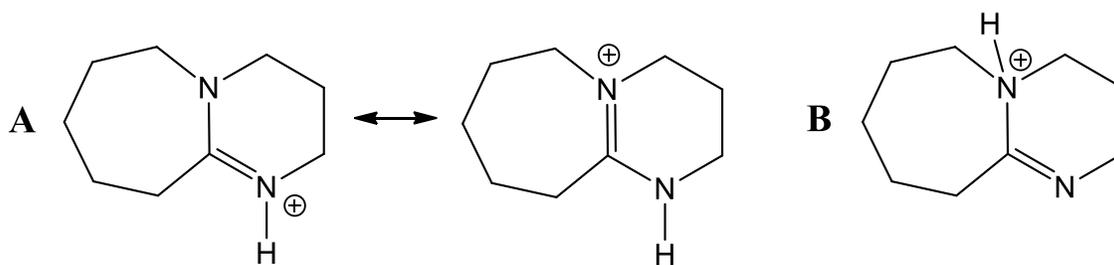


**13**

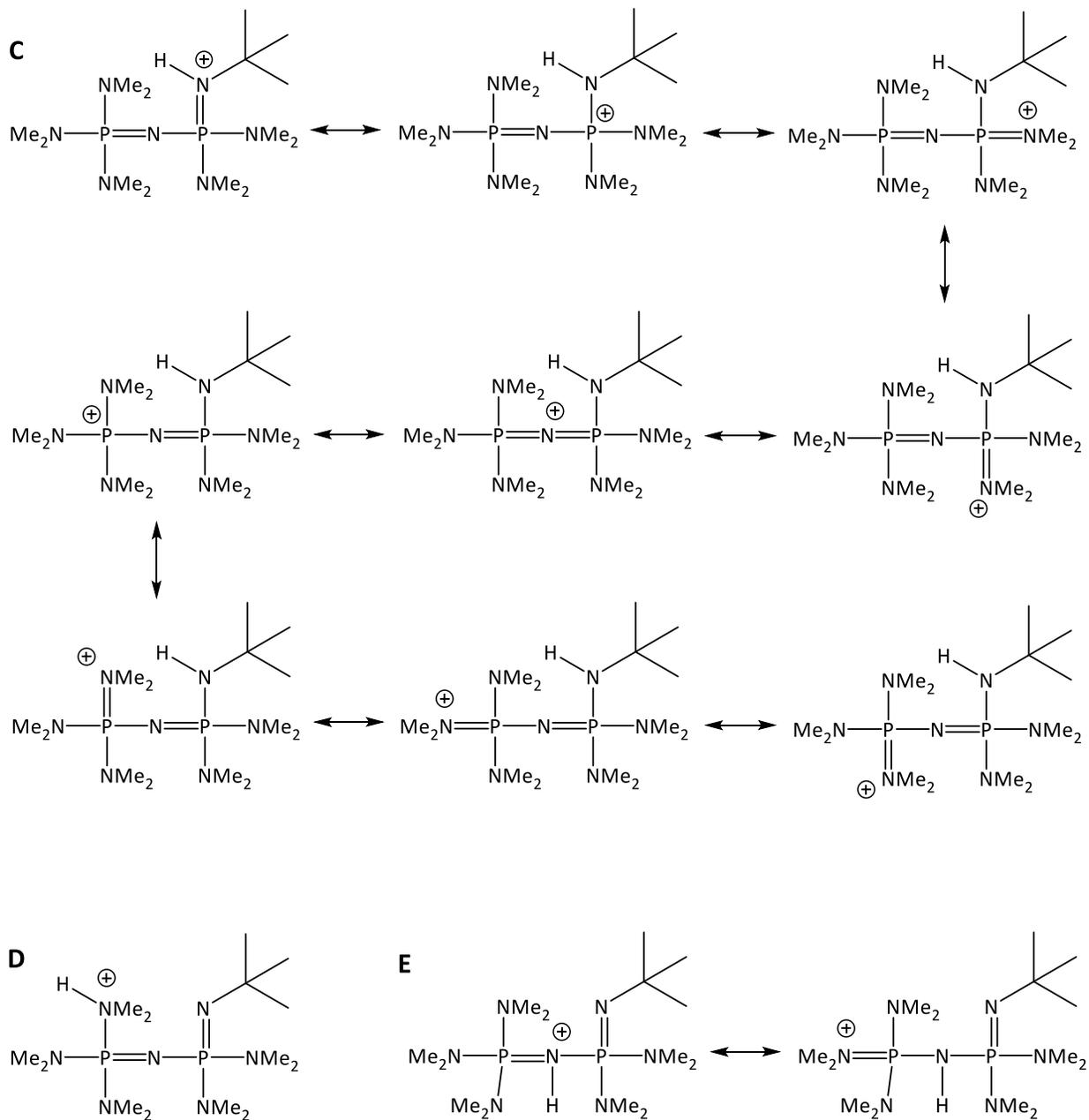


**14**

1,8-Diazabicycloundecen (DBU) wird am Imin-N-Atom protoniert. Dadurch entsteht das resonanzstabilisierte Kation **A**. Protonierung des N-Atoms am Brückenkopf würde Kation **B** ergeben, welches nicht resonanzstabilisiert ist.

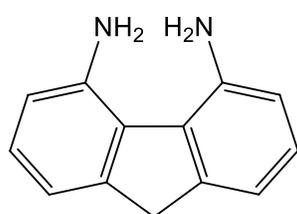


Das Phosphazen (eine nicht-nucleophile, starke Neutralbase) wird am *tert*-Butyl substituierten Imino-N-Atom protoniert unter Bildung des Kations **C**, bei dem die positive Ladung über das ganze System verteilt ist. Bei Protonierung an einem der Dimethylamino-N-Atome würden lokalisierte Kationen wie **D** entstehen. Bei Protonierung am mittleren N-Atom entsteht zwar auch ein resonanzstabilisiertes Kation (**E**), aber die Ladung ist im Gegensatz zu **C** nicht über das ganze System verteilt.

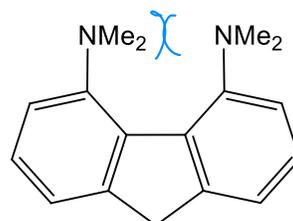


**b)** Verbindung **16** ist viel basischer als Verbindung **15** ( $pK_A$  13.5 bzw. 5.16). Aufgrund der sehr hohen Basizität gehört **16** zu den sogenannten „Protonenschwämmen“. Geben Sie eine Erklärung! (Hinweis: es gibt mindestens zwei Effekte)

wie in Serie 4



15



16

Die sehr hohe Basizität von **16** lässt sich durch die folgenden Effekte erklären:

- 1. Effekt:** Methylgruppen sind  $\sigma$ -Donoren und schieben Elektronendichte zum Stickstoff.
- 2. Effekt:** Aufgrund der Grösse der Methylgruppen müssen sich beide  $\text{NMe}_2$ -Gruppen aus der Ebene des Aromaten herausdrehen. Dadurch können die freien Elektronenpaare nicht mehr über das aromatische System delokalisiert werden.
- 3. Effekt:** Die freien Elektronenpaare der beiden Aminogruppen stossen sich gegenseitig ab. Kommt ein Proton dazwischen, so wird es von beiden freien Elektronenpaaren fixiert (Siehe untenstehende Abbildung).

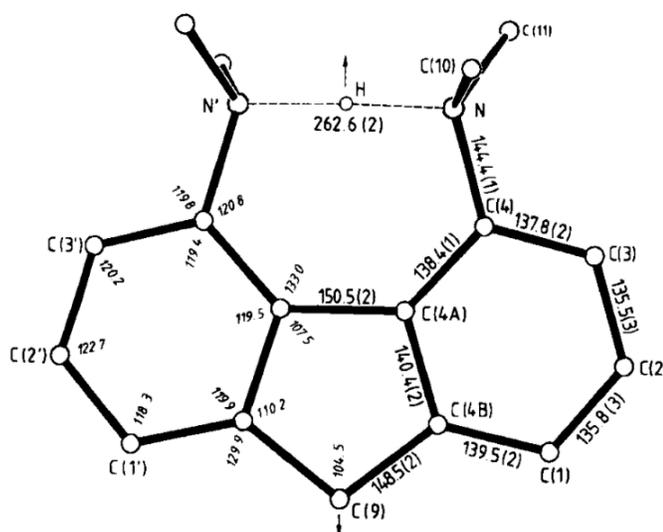
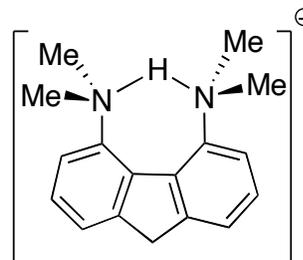


Fig. 1. Struktur des **2a**-Teils von **2a**-Perchlorat im Kristall; Aufsicht auf die Fluoren-Ebene.  $a = 843.7(1)$ ,  $b = 2554.5(2)$ ,  $c = 829.2(1)$  pm,  $\beta = 102.12(2)^\circ$ ; Raumgruppe  $C2/c$ ,  $Z = 4$ ; 2206 gemessene, 1212 als beobachtet eingestufte Reflexe;  $R = 0.061$ ;  $C(4)-N-C(10)$   $110.9$ ,  $C(4)-N-C(11)$   $114.4$ ,  $C(10)-N-C(11)$   $109.4$ ,  $C(4)-N \cdots N$   $105.0$ ,  $C(10)-N \cdots N$   $107.0$ ,  $C(11)-N \cdots N$   $109.8^\circ$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50498, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.



Lit.: H. A. Staab, T. Saupe, C. Krieger, *Angew. Chem.* **1985**, *95*, 748-749.

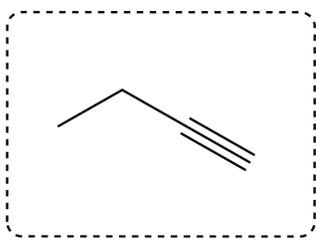
Roter Pfeil: Richtung des  $\sigma$ -Effekts

5.4. Alte Prüfungsaufgabe: Stabilität von Intermediaten, Säure- und Basestärken

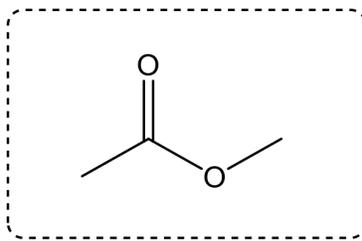
Aufgaben: Blauer Pfeil: richtung des  $\pi$ -Effekts

- (a) Kennzeichnen Sie in den folgenden Verbindungen jeweils das **acideste H-Atom**, d. h. dasjenige H-Atom, das von einer Base am leichtesten abgespalten werden kann. (Es kann bei einigen Verbindungen **äquivalente** H-Atome geben, in solchen Fällen muss nur eines der H-Atome eingezeichnet werden)

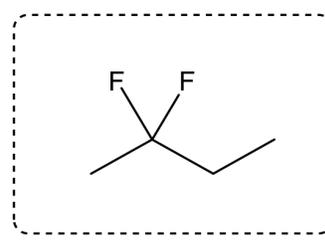
Verbindungen:



A

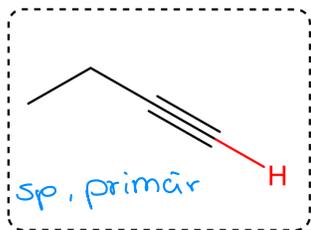


B

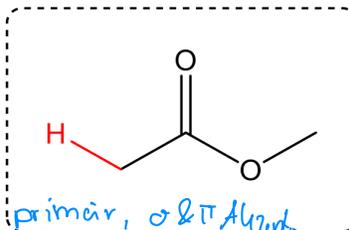


C

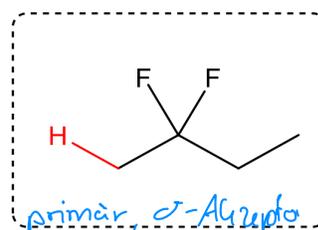
Das acideste H-Atom ist rot markiert. Bei (B) und (C) gibt es jeweils zwei weitere äquivalente H-Atome.



A

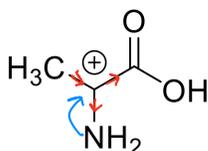


B

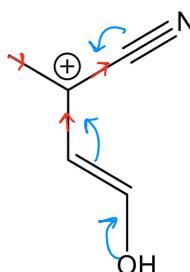


C

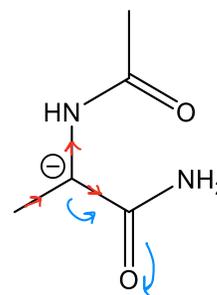
- (b) Geben Sie für folgende **ionische Strukturen** jeweils an, ob es **inhärente stabilisierende oder destabilisierende Effekte** für die Ladung gibt. Beschreiben Sie die stabilisierenden oder destabilisierenden Effekte genauer (es kann mehrere stabilisierende und/oder destabilisierende Effekte pro Molekulation geben).



A



B



C

A:

Stabilisierend:  $\pi$ -Donoreffekt von  $\text{-NH}_2$ ,  $\sigma$ -Donoreffekt von  $\text{-CH}_3$ , Resonanz

Destabilisierend:  $\pi$  &  $\sigma$  Akzeptoreffekte von  $\text{COOH}$ ,  $\sigma$ -Akzeptoreffekt von  $\text{-NH}_2$ .

B:

Stabilisierend:  $\sigma$ -Donorwirkung der Methylgruppe, Delokalisierung der Ladung über mehrere Kohlenstoffatome, Bildung des Oxoniumions.

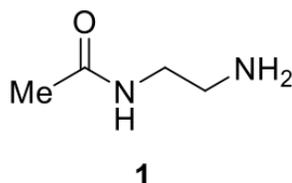
Destabilisierend:  $\pi$  Akzeptoreffekt der Nitrilgruppe.

C:

Stabilisierend:  $\pi$ -Akzeptoreffekt der Amidgruppe,  $\sigma$  Akzeptoreffekt der Acetamidgruppe

Destabilisierend:  $\pi$  Donorwirkung der Amidgruppe,  $\sigma$  Donoreffekt der Methylgruppe.

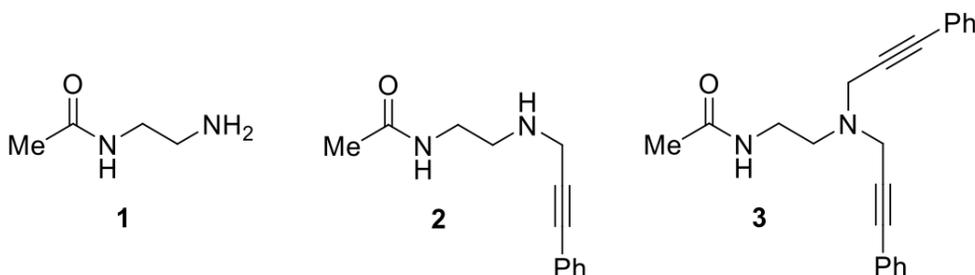
- b. Ordnen Sie die Heteroatome nach ihrer Basizität und begründen Sie ihre Wahl.



Die Reihenfolge ist: **aminisches N, amidisches O, amidisches N**

Begründung:

1. Auf dem aminischen N ist das einsame Paar am instabilsten, weil es sich in einem  $\text{sp}^3$  Orbital befindet.
  2. Für den Amidrest kann man eine ladungstrennte Resonanzstruktur zeichnen, wo das N und das O jeweils eine positive bzw. negative formelle Ladung tragen. Das weist darauf hin, dass die Elektronendichte auf dem O konzentriert ist, was die Wahrscheinlichkeit einer Protonierung erhöht. Das amidische O ist jedoch weniger basisch als das aminische N, weil es  $\text{sp}^2$  hybridisiert ist und weil O elektronegativer als N ist. Diese zwei Faktoren stabilisieren die einsamen Paaren auf O.
  3. Siehe oben.
- c. Ordnen Sie die folgenden Verbindungen nach ihrer Basizität und begründen Sie ihre Wahl.



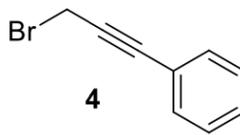
Die Reihenfolge ist: 3>2>1

Begründung:

1. Man beachte, dass die Protonierung in allen Fällen am aminischen N erfolgt (siehe oben).
2. Man fragt sich an dieser Stelle, welche Faktoren dieses N destabilisieren. Je mehr Alkylgruppen am N hängen, desto instabiler ist das entsprechende einsame Paar. Die Alkylgruppen in den Verbindungen oben agieren nämlich als reine sigma-Donoren.

**N.B.** Die Tripelbindung und das einsame Paar auf N sind nicht konjugiert, jeweilige  $\pi$ -Effekte kommen darum nicht in Frage.

- d. Indizieren Sie für die Derivate dieser Verbindung



ob es sich beim zusätzlichen Substituenten am aromatischen Ring um einen  $\sigma$ -Donor,  $\sigma$ -Acceptor,  $\pi$ -Donor oder  $\pi$ -Acceptor handelt (**Tabelle auf der nächsten Seite !**)

Verbindung	$\sigma$ -Donor	$\sigma$ -Akzeptor	$\pi$ -Donor	$\pi$ -Akzeptor
	○	●	○	●
	○	●	●	○
	○	●	●	○
	○	●	○	●
	○	●	○	●
	○	●	●	○